云 南 植 物 研 究 6（4）：453—456，1984
Acta Botanica Yunnanica

鄂西香茶菜素的结构

李继成　刘晨江　安新宗　　孙汉董*　林中文

（河南省医学科学研究所，郑州）　　（中国科学院昆明植物研究所）

摘　要　从鄂西香茶菜〔*Rabdosia henryi*（Hemsl.）Hara〕叶中分得一个新的二萜化合物，命名为鄂西香茶菜素（henryin），根据光谱和化学证据，结构为（Ⅱ）式。另外还分得了已知化合物kamebakaurin（Ⅰ），kamebacetal A（Ⅲ）和另一个新化合物（结构将另文报道）。根据初步抗癌试验，化合物（Ⅰ）、（Ⅱ），（Ⅲ），对ECA 细胞均有一定的细胞毒活性。

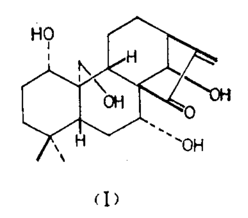
鄂西香茶菜〔*Rabdosia henryi*（Hemsl.）Hara〕为唇形科（Labiatae）香茶菜属植物，多年生草本，生于山沟、路旁、潮湿处，广泛分布于我国湖北、四川、贵州、陕西、山西、河南、河北等省。全草具抗菌、消炎等作用，民间用于急性黄疸型肝炎，急性胆囊炎、跌打损伤、毒蛇咬伤、脓疱疮等。其化学成分及药理作用未见报道。为了探讨其生理活性成分，我们对河南省西部山区产的鄂西香茶菜进行了研究。从叶的乙醚提取物中分得四个二萜成分，其中（Ⅰ）和（Ⅲ）为已知成分 kamebakaurin，kamebacetal A，（Ⅱ）和（Ⅳ）为两种新的二萜化合物，（Ⅱ）命名为鄂西香茶菜素（henryin），其结构研究报告于下。化合物（Ⅳ）将另文报道。初步抗癌实验表明，（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）对ECA细胞均有一定的细胞毒作用。

化合物（Ⅱ），无色菱形结晶，mp 201—203°C，$[\alpha]_D^{12}$—88°（C=0.1，MeOH）。经质谱和^{13}C NMR测定，其分子式为$C_{22}H_{32}O_6$（M^+392）。由IRν_{max}（KBr）：1722，1650 cm^{-1} 的吸收；^{1}H NMR（C_5D_5N）δ：6.33 和 5.38（各1H，s）的信号和 ^{13}C NMR（C_5D_5N）δ：115.9（t）和150.2（s）（环外亚甲基）以及208.8（s，酮）的信号表明，（Ⅱ）与同属植物中的二萜化合物一样存在着一个与环外亚甲基共轭的五元环酮部分。

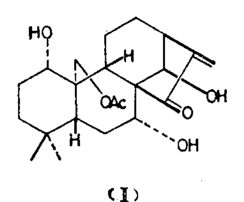
鄂西香茶菜素（Ⅱ）有三个仲羟基和一个伯乙酰氧基：IRν_{max}：3470，3250(OH)，1742，1220（OAc）cm^{-1}；^{1}H NMR δ：5.38（1H，s），4.99（2H，s），4.81（1H，m，D_2O交换后呈dd，J=s，12 Hz），3.60（1H，m，D_2O交换后呈dd，J=6，8Hz），2.15（3H，s，－OAc）；^{13}C NMR δ：81.5(d)，76.3（d），74.7（d）和64.9(t)。以上各项光谱数据提示，化会物（Ⅱ）与已知化合物kamebakaurin（Ⅰ）在结构上是极其近似的化合物。将(Ⅱ)与（Ⅰ）的^{1}H NMR进行仔细比较后，（Ⅱ）仅只是（Ⅰ）中C_{20}位的两个AB型质子〔δ4.69（ABdd，J=2，12Hz，D_2O交换后呈d，J=12Hz，20

本文于1984年1月28日收到。*通讯联系人。

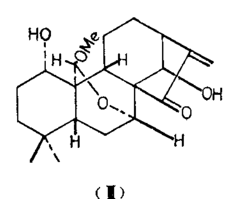
—Ha）和4.40（ABdd，J＝8，12Hz，D_2O交换后呈d，J＝12Hz，20—Hb)〕向低场位移至δ4.99(2H)，并呈现为一个尖锐的单峰，说明(Ⅱ)的C_{20}位有着一个乙酰氧基，使得（Ⅱ）中C_{20}位两个质子信号向低场位移。因此，我们推定（Ⅱ）是化合物（Ⅰ）的C_{20}位乙酸酯。^{13}C NMR（见表1）的测定亦进一步证明了（Ⅱ）的结构。为了从化学上证实（Ⅱ）与（Ⅰ）的关系，我们将化合物（Ⅱ）用1*N*的KOH醇溶液处理所得皂化产物的熔点和各种光谱数据与天然的Kamebakaurin（Ⅰ）完全一致，混合熔点亦不显示下降。因此，鄂西香茶菜素（henryin）的结构应以（Ⅱ）来表示。



（Ⅰ）



（Ⅱ）



（Ⅲ）

表1 化合物（Ⅱ）和（Ⅲ）的^{13}C NMR化学位移值*

碳的编号	（Ⅱ）	（Ⅲ）	碳的编号	（Ⅱ）	（Ⅲ）
C—1	81.5(d)	76.0(d)	C—12	31.0(t)	32.2(t)
C—2	31.7(t)	30.7(t)	C—13	47.1(d)	43.6(d)
C—3	39.9(t)	39.1(t)	C—14	76.3(d)	70.3(d)
C—4	33.2(s)	34.0(s)	C—15	208.8(s)	206.2(s)
C—5	52.2(d)	48.8(d)	C—16	150.2(s)	154.2(s)
C—6	30.2(t)	25.7(t)	C—17	115.9(t)	115.4(t)
C—7	74.7(d)	67.0(d)	C—18	33.2(q)	32.0(q)
C—8	62.0(s)	58.5(s)	C—19	21.5(q)	20.6(q)
C—9	56.4(d)	51.1(d)	C—20	64.9(t)	101.9(d)
C—10	46.0(s)	43.9(s)	$C(=O)$—CH_3	170.6(s)and 21.3(q)	
C—11	20.3(t)	23.4(t)	OCH_3		54.9(q)

* 化合物（Ⅱ），（Ⅲ）均以C_5D_5N为溶剂，TMS内标下测定，各信号的排布基于质子噪声去偶，偏共振去偶和有关类似化合物[2]的比较而加以确定。

实 验 部 分

本文熔点用MP-21型仪测定（未校正）；IR-450型分光光度计测定红外光谱；^1H和^{13}C NMR用Brucker WH-90型波谱仪测定，TMS内标；MS用Finnigan-4510型质谱仪测定；旋光度用WXG-6自动旋光仪和Perkin-Elmer 241型旋光仪测定。

1公斤鄂西香茶菜干叶，乙醚浸泡40天，回收乙醚得85克残留物。甲醇溶解后活性炭脱色，回收溶剂得棕黄色膏状物24.8克，然后用硅胶柱进行柱层分离，用不同比例的二氯甲烷-丙酮混合溶剂洗脱，依次得到(Ⅰ)0.688克（收率0.069%），（Ⅱ）0.705克

（收率0.071%），（Ⅲ）0.604克（收率0.06%）。

1. **kamebakaurin**（Ⅰ）丙酮重结晶得棱柱状结晶，mp 226—228°C，$[\alpha]_D^{12}$-110°（C=0.1，MeOH）. IRν_{max} (KBr) cm^{-1}：3470-3420，1715，1645. ^1H NMR (C_5D_5N) δ：7.94 (1H，d，J=5Hz，7α—OH，D_2O交换后消失)，7.46 (1H，br.s，14β—OH，D_2O交换后消失)，6.86(1H，d，J=4Hz，1α—OH，D_2O交换后消失)，6.33和5.38（各1H，s，17—H_2），5.67 (1H，br.s，14α—H)，5.52 (1H，dd，J=2，8Hz，20—OH，D_2O交换后消失)，4.89 (1H，m，D_2O交换后呈dd，J=8，16Hz，7β—H)，4.69(1H，AB型dd，J=2，12Hz，D_2O交换后呈d，J=12Hz，20—Ha)，4.40 (1H，AB型dd，J=8，12Hz，D_2O交换后呈d，J=12Hz，20—Hb)，3.63 (1H，quintet，D_2O交换后呈dd，J=6，8Hz，1β—H)，3.36 (1H，br.s，13α—H)，0.92 (3H，s，18—CH_3)，0.83 (3H，s，19—CH_3). MS(EI 20eV) m/z：350 (M^+)，332 (M^+—H_2O)，314(M^+—$2H_2O$)，296 (M^+—$3H_2O$)，283，269，253，245，240，227，218，213，177，164，151，137，121，107，99，95，81，69，55.上述光谱数据与文献[1,2]所载kamebakaurin完全一致。

2. **鄂西香茶菜素**（Ⅱ）丙酮中重结晶得无色菱形结晶，mp 201—203°C，$[\alpha]_D^{12}$-88°（C=0.1，MeOH）. IR$_{mvax}$ (KBr) cm^{-1}：3470，3250，1742，1722，1650，1220. ^1H NMR (C_5D_5N) δ：8.07 (1H，d，J=5Hz，7α—OH，D_2O交换后消失)，7.44 (1H，s，14β—OH，D_2O交换后消失)，6.34和5.38（各1H，s，17—H_2），6.31 (1H，d，J=4Hz，1α—OH，D_2O交换后消失)，5.38(1H，s，14α—H)，4.99 (2H，s，20—H_2)，4.81 (1H，m，D_2O交换后呈dd，J=5，12Hz，7β—H)，3.60 (1H，m，D_2O交换后呈dd，J=6，8Hz，1β—H)，3.30 (1H，m，13α—H)，2.15 (3H，s，—OAc)，0.95 (3H，s，18—CH_3)，0.87(3H，s，19—CH_3). MS (EI 20eV) m/z：392(M^+)，374(M^+—H_2O)，356 (M^+—$2H_2O$)，341(356—CH_3)，332(M^+—AcOH)，328 (356—CO)，314 (356—ketene)，296 (M^+—AcOH—$2H_2O$)(基峰)，281 (M^+—AcOH—$2H_2O$—CH_3)，268，258，253，240，235，227，213，200，181，176，151，138，121，109，99，95，81，69，55。

3. **（Ⅱ）的去乙酰化物**　30毫克（Ⅱ）溶于5毫升甲醇中，滴加2滴1NKOH甲醇液，反应液立即由无色变成黄色澄明溶液，少许摇动后TLC示皂化完全，减压下抽干得白色残余物，经硅胶制备薄层层析（乙醚展开）得到（Ⅱ）的去乙酰化物12毫克，丙酮结晶，得细针晶，mp 227—230°C，IR，MS，^1H NMR与kamebakaurin（Ⅰ）完全一致，混合熔点亦不下降。

4. **kamebacetal A**（Ⅲ）丙酮中重结晶得无色菱形结晶，mp 241—243°C，$[\alpha]_D^{26}$—37.5°（C=0.11，MeOH）. IRν_{max} (KBr) cm^{-1}：3537，3515，1709，1642，1055，1025. ^1H NMR (C_5D_5N) δ：7.17(1H，d，J=3.5Hz，14β—OH，D_2O交换后消失)，6.22(1H，br. s，17—Ha)，5.51(1H，d，J=1.1Hz，20—H)，5.40 (1H，t，J=1.2Hz，17—Hb)，5.16 (1H，br. d，J=3.5Hz，D_2O交换后呈br. s，14α—H)，4.75 (1H，dd，J=2，4Hz，7β—H)，4.43 (1H，d，J=7.6Hz，1α—OH，D_2O交换后消失)，3.57 (1H，dd，J=6，11Hz，13α—H)，3.38 (3H，s，OCH_3)，

3.23 (1H, m, D_2O交换后呈 t, J =12Hz, 1β—H), 0.95 (3H, s, 18—CH_3), 0.79 (3H, s, 19—CH_3). MS (EI 20eV) m/z : 362 (M^+), 331 (M^+—OCH_3), 330 (M^+—CH_3OH), 313 (M^+—OCH_3—H_2O), 312 (M^+—CH_3OH—H_2O), 302(M^+—CH_3OH—CO), 294 (312—H_2O), 284 (312—CO), 269 (284—CH_3), 255, 245, 241, 230, 223, 215. 以上各项数据与文献[2, 3]所载kamebacetal A完全一致。

致谢：本研究得到周俊副研究员和张覃沐副教授的关怀，昆明植物研究所物理分析仪器组诸同志进行各项光谱测定，在此表示谢意。

参 考 文 献

〔1〕 Fujita, T. et al., 1977 : Abstract paper of 21st Symposium on the Chemistry of Terpens, Essential oils and Aromatics (Japan), P. 24.

〔2〕 Sum Han-dong et al., 1981 : Excisanin A and B, new diterpenoids from *Rabdosia excisa*, *Chemistry Letters*, 753-756.

〔3〕 Fujita, T. et al., 1979 : Abstract paper of 23rd Symposium on the Chemistry of Terpens, Essentail oils and Aromatics (Japan), P. 279.

THE STRUCTURE OF HENRYIN

Li Jicheng, Liu Chenjiang and An Xinzong

(*Henan Medical Institute, Zhengzhou*)

Sun Handong* and Lin Zhongwen

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)

Abstract The structure of henryin, a new diterpenoid isolated from the dried leaves of *Rabdosia henryi* (Hemsl.) Hara, has been determined as (Ⅱ) on the basis of spectral and chemical evidence. Two known diterpenoids, kamebakaurin (Ⅰ) and kamebacetal A (Ⅲ) were also isolated together with another new diterpenoid which will be published elsewhere.

Based on the preliminary antitumoactivity test, compounds of (Ⅰ), (Ⅱ) and (Ⅲ) show a definite cytotoxic effect against Ehrlich carsinoma cells *in vitro*.